



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 197 32 859 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/00

⑦① Aktenzeichen: 197 32 859.8-45
⑦② Anmeldetag: 30. 7. 97
⑦③ Offenlegungstag: -
⑦④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 11. 98

DE 197 32 859 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

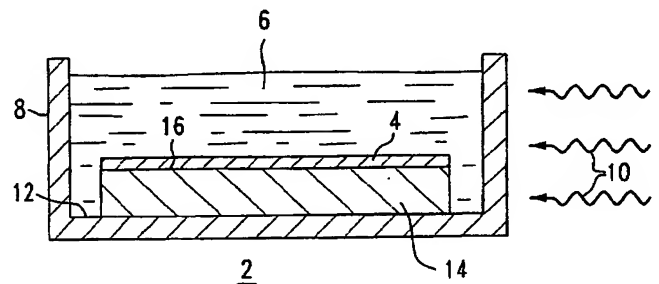
⑦③ Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Landgraf, Norbert, Dipl.-Ing. (FH), 90607
Rückersdorf, DE; Stamm, Hubert, Dipl.-Ing. (FH),
90419 Nürnberg, DE; Baumgärtner, Marianne,
Dr.-Ing., 90459 Nürnberg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
Gemlins Handbuch der anorganischen Chemie,
System-Nr. 52: Chrom, Teil A - Lieferung 1,
8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1962),
S. 212 - "Aufschluß mit Sulfaten";

⑤④ Verwendung eines Verfahrens zum Auflösen einer ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht beim Zerlegen eines
Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels

⑤⑦ Bei dem vorliegenden Verfahren zum Beseitigen einer
ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht (4) wird die ausge-
härtete Chrom(III)-Oxidschicht (4) in einer warmen wässe-
rigen Lösung (6), die wenigstens eine Säure und ein Oxi-
dationsmittel enthält, aufgelöst. Durch diese Maßnahme
wird die Oberfläche des Werkstückes, von dem die
Chrom(III)-Oxidschicht (4) beseitigt werden soll, nicht be-
schädigt.



DE 197 32 859 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Verwendung eines Verfahrens zum Auflösen einer ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht beim Zerlegen eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels.

Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Wasser die Wassermoleküle durch elektrischen Strom in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zerlegt werden. In einer Brennstoffzelle läuft dieser Vorgang in umgekehrter Richtung ab. Durch die elektrochemische Verbindung von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zu Wasser entsteht mit hohem Wirkungsgrad elektrischer Strom. Dies geschieht, wenn als Brenngas reiner Wasserstoff H_2 eingesetzt wird, ohne Emission von Schadstoffen und Kohlendioxid (CO_2). Auch mit einem technischen Brenngas, beispielsweise Erdgas oder Kohlegas, und mit Luft (die zusätzlich mit Sauerstoff (O_2) angereichert sein kann) anstelle von reinem Sauerstoff (O_2) erzeugt eine Brennstoffzelle deutlich weniger Schadstoffe und weniger Kohlendioxid (CO_2) als andere Energieerzeuger, die mit fossilen Energieträgern arbeiten. Die technische Umsetzung des Prinzips der Brennstoffzelle hat zu unterschiedlichen Lösungen, und zwar mit verschiedenartigen Elektrolyten und mit Betriebstemperaturen zwischen $80^\circ C$ und $1000^\circ C$, geführt.

In Abhängigkeit von ihrer Betriebstemperatur werden die Brennstoffzellen in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingeteilt, die sich wiederum durch verschiedene technische Ausführungsformen unterscheiden.

Bei dem aus einer Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen sich zusammensetzenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel (in der Fachliteratur wird ein Brennstoffzellenstapel auch "Stack" genannt) liegen unter einer oberen Verbundleiterplatte, welche den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel abdeckt, der Reihenfolge nach wenigstens eine Schutzschicht, eine Kontaktschicht, eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, eine weitere Kontaktschicht, eine weitere Verbundleiterplatte, usw.

Die Elektrolyt-Elektroden-Einheit umfaßt zwei Elektroden und einen zwischen den beiden Elektroden angeordneten, als Membran ausgeführten Festelektrolyten. Dabei bildet jeweils eine zwischen benachbarten Verbundleiterplatten liegende Elektrolyt-Elektroden-Einheit mit den beidseitig an der Elektrolyt-Elektroden-Einheit unmittelbar anliegenden Kontaktschichten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu der auch noch die an den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Verbundleiterplatten gehören. Dieser Typ und weitere Brennstoffzellen-Typen sind beispielsweise aus dem "Fuel Cell Handbook" von A. J. Appleby und F. R. Foulkes, 1989, Seiten 440 bis 454, bekannt.

Bei zunehmender Betriebsdauer treten in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bzw. im Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel Korrosionserscheinungen auf. Als Korrosion bezeichnet man die chemische oder elektrochemische Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung. Die Reaktion bewirkt eine meßbare Veränderung des Werkstoffes und kann zu einem Korrosionsschaden, einer nachteiligen und qualitätsmindernden Veränderung des Werkstoffes, führen.

Die metallischen Verbundleiterplatten des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels (Verbundleiterplatten, die innerhalb des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels angeordnet sind, werden auch als bipolare Platten bezeichnet) enthalten Chrom (Cr) (z. B. eine Legierung mit 5 Gew.-% Eisen). Während des Betriebes reagiert das Chrom (Cr) der Verbundleiterplatten mit dem als Betriebsmittel zugeführten Sauerstoff (O_2). Es kommt zur Ausbildung einer ausgehärteten

ten Chrom(III)-Oxidschicht auf derjenigen Seite der Verbundleiterplatten, die der als Kathode ausgeführten Elektrode zugewandt ist. Da der Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel eine große Anzahl von Verbundleiterplatten aufweist, entsteht somit auch eine große Anzahl unerwünschter Chrom(III)-Oxidschichten.

Begrenzte Rohstoffkapazitäten und umweltpolitische Überlegungen machen eine Wiederverwendung der Werkstoffe der Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzellen bzw. der Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel nach beendeter Lebensdauer notwendig. Einerseits ist die Wiederverwendung nach erfolgter Reinigung der ursprünglichen Komponente wünschenswert, andererseits sollen nach einem Recyclingprozeß die Werkstoffe für eine Herstellung neuer Komponenten verwendet werden.

Bei einem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden die ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschichten durch Sandstrahlen entfernt oder aufgelöst. Das Sandstrahlen ist ein Verfahren der mechanischen Oberflächenreinigung von korrodierten Bauteilen zum Aufräumen usw., wobei zum Beispiel Quarzsand mit Partikeln von 0,5 bis 1,5 mm Durchmesser mit Hilfe von Druckluftgebläsen auf die zu reinigenden Flächen geschleudert wird. Das Verfahren erweist sich als sehr aufwendig. Außerdem wird dadurch die Oberfläche der unter der ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht liegenden Verbundleiterplatte beschädigt oder sogar teilweise abgetragen. Nach Anwendung des Verfahrens hat sich die Oberfläche der Verbundleiterplatte, beispielsweise durch das Auftreten von Rissen, verändert.

Aus dem "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", System-Nr. 52: Chrom, Teil A-Lieferung 1, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1962), Seite 212 – "Aufschluß mit Sulfaten", ist ein Verfahren zum Auflösen von Chrom(III)-Oxid bekannt, wobei das Chrom(III)-Oxid beispielsweise als Chrom-Eisenstein vorliegt. Das Chrom(III)-Oxid wird verfahrensgemäß in warmen, wässrigen Lösungen, die zumindest eine Säure und ein Oxidationsmittel enthalten, aufgelöst.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine neue Verwendung eines Verfahrens zum Beseitigen einer ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht anzugeben, das nur eine kurze Zeitspanne benötigt und bei dem im wesentlichen keine Beschädigungen auf der Oberfläche derjenigen Komponente auftreten, von der die Oxidschicht entfernt wird.

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zum Beseitigen einer ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht beim Zerlegen eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels verwendet. Die ausgehärtete Chrom(III)-Oxidschicht wird in einer warmen wässrigen Lösung aufgelöst, die wenigstens eine Säure und ein Oxidationsmittel enthält. Dabei wird in der wässrigen Lösung das unlösliche Chrom(III)-Oxid in lösliches Chrom(VI)-Oxid überführt.

Die ausgehärtete Chrom(III)-Oxidschicht wird bei diesem Verfahren mit einer warmen wässrigen Lösung (unter einer Lösung versteht man im engeren Sinne ein flüssiges Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, in denen die Partner in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen) aus einer Säure (es können organische und anorganische Säuren vorgesehen sein) und einem Oxidationsmittel behandelt. Um die Chrom(III)-Oxidschicht von derjenigen Komponente, auf der sie sich ausgebildet hat, zu entfernen, reicht in der Regel eine Zeitdauer von etwa 8 Stunden aus. Die metallische Oberflächenbeschaffenheit der Komponente wird dabei im wesentlichen nicht verändert, d. h. daß die Oberfläche der Komponente im wesentlichen nicht beschädigt oder aufgelöst wird. Dadurch kann die Komponente nach erfolgter Reinigung, d. h. nach dem Auflösen der Chrom(III)-Oxidschicht, wiederverwendet werden. Die

Werkstoffkosten zum Herstellen einer neuen Komponente werden somit eingespart. Das Verfahren erweist sich als zeit- und kostensparend.

Vorzugsweise sind Schwefelsäure (H_2SO_4) und/oder Phosphorsäure (H_3PO_4) als anorganische Säuren bzw. Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) als organische Säure vorgesehen. Durch diese Säuren wird die metallische Oberfläche bei einem vernünftigen Zeitaufwand am gründlichsten gereinigt.

Insbesondere kann als Oxidationsmittel Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) vorgesehen sein. Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) erweist sich bereits in verdünnter Lösung als starkes Oxidationsmittel. Darüber hinaus ist es kostengünstig zu erwerben.

In einer weiteren Ausgestaltung enthält die wässrige Lösung etwa 10 Gew.-% der Säure. Bereits diese Menge an Säure ist zum Auflösen der Chrom(III)-Oxidschicht ausreichend.

Vorzugsweise beträgt die Temperatur der wässrigen Lösung etwa 60°C.

Insbesondere kann die wässrige Lösung wenigstens zeitweise mit Ultraschall beaufschlagt sein. Z. B. kann in einem aufheizbaren Behälter, der die wässrige Lösung und die darin eingetauchte Komponente enthält, in mehreren zeitlichen Abständen jeweils kurzzeitig Ultraschall eingestrahlt werden. Die Behandlung der wässrigen Lösung mit Ultraschall wirkt verfahrensbeschleunigend.

Die metallischen Komponenten des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels können dann nach erfolgter Reinigung einer erneuten Verwendung zugeführt werden. Die anfallenden, Chrom(VI) enthaltenden Lösungen können nach bekannten Verfahren aufgearbeitet werden. Z. B. kann metallisches Chrom auf elektrochemischen Weg gewonnen werden oder durch Reduktion Chrom(III)-Hydroxid ausgefällt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Zum besseren Verständnis der Erfindung und ihrer Weiterbildungen werden mehrere Ausführungsbeispiele anhand einer Figur erläutert. In der Figur ist eine Vorrichtung zum Auflösen einer ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht gemäß der Erfindung schematisch dargestellt.

In der Figur erkennt man eine Vorrichtung 2 zum Durchführen eines Verfahrens zum Auflösen einer ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht 4. Die Vorrichtung 2 umfaßt einen mit einer Lösung 6 aufgefüllten Behälter 8, wobei der Behälter 8 vorzugsweise aus Nickel (Ni) besteht, sowie einen nicht näher dargestellten Generator zum Erzeugen von Ultraschall-Wellen 10 und eine nicht näher dargestellte Heizeinrichtung. Solche beheizbaren Ultraschall-Bäder sind bekannt.

Auf dem Boden 12 des Behälters 8 ist eine metallische Verbundleiterplatte 14 einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle angeordnet, wobei der Werkstoff der metallischen Verbundleiterplatte Chrom (Cr) enthält. Die Verbundleiterplatte 14 ist an ihrer oberen Oberfläche 16 mit der ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht 4 (Schicht 4) versehen. Die Chrom(III)-Oxidschicht 4 hat sich während des Betriebes der Hochtemperatur-Brennstoffzelle bei der Reaktion zwischen dem Sauerstoff (O_2) des Betriebsmittels und dem Chrom (Cr) aus der metallischen Verbundleiterplatte 14 gebildet. Es können auch mehrere Platten gleichzeitig im Behälter vorhanden sein (z. B. in die Lösung gehängt werden). Es ist auch möglich, die Platten in einen Durchlaufverfahren zu behandeln. Auch bei diesen Varianten bedeckt die Lösung 6 im Behälter 8 die Verbundleiterplatten und deren Oberflächenschichten vollständig.

In diesem Ausführungsbeispiel enthält die Lösung 6 Phosphorsäure (H_3PO_4) und Kaliumpermanganat ($KMnO_4$),

wobei letzteres als Oxidationsmittel dient. Die wässrige Lösung 6 enthält etwa 10 Gew.-% Phosphorsäure (H_3PO_4) und 30 Gew.-% Kaliumpermanganat ($KMnO_4$). Die restlichen Gewichtsanteile bestehen aus Wasser (H_2O). Dieser Anteil an Säure ist ausreichend zum Auflösen der Schicht 4.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird als Säure Schwefelsäure (H_2SO_4) verwendet. Sowohl die Phosphorsäure (H_3PO_4) als auch die Schwefelsäure (H_2SO_4) sind anorganische Säuren. Außerdem sind für dieses Verfahren auch organische Säuren geeignet. Insbesondere ist hierfür Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) geeignet.

Zum Auflösen der Schicht 4 wird die Verbundleiterplatte 16 mit der Schicht 4 mit der warmen wässrigen Lösung 6 für etwa 8 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 60°C behandelt. Durch Oxidation der ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht 4 mit dem Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) wird das feste (in der Phosphorsäure (H_3PO_4) praktisch unlösliche Chrom(III)) in lösliches Chrom(VI) umgewandelt. Dadurch wird die unerwünschte Schicht 4 von der Verbundleiterplatte 14 entfernt. Nach dem Entfernen und Auflösen der störenden Schicht 4 sowie Herausnahme aus dem Behälter 8 werden keine Schäden, wie beispielsweise Kratzspuren oder Abtragungen, auf der Oberfläche 16 der Verbundleiterplatte 14 beobachtet. Die Verbundleiterplatte 14 kann nun einer neuen Verwendung zugeführt werden.

Als Oxidationsmittel eignen sich neben dem Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) besonders gut die Peroxide, wie beispielsweise Natriumperoxid (Na_2O_2), Lithiumperoxid (Li_2O_2), Kaliumperoxid (K_2O_2) und Bariumperoxid (BaO_2). Das Oxidationsmittel wird zu Beginn des erfindungsgemäßen Verfahrens zur wässrigen Lösung 6 aus der Phosphorsäure (H_3PO_4) zugegeben.

Zum Beschleunigen des Verfahrens wird der Behälter 8 und damit die Verbundleiterplatte 14 mit der Schicht 4 mit Ultraschall-Wellen 10 wenigstens zeitweise bestrahlt.

Die Komponenten des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels können nach erfolgter Zerlegung wiederum zu einem neuen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel zusammengesetzt (z. B. erneut mittels Glaslot zusammengefügt) werden. Somit kann ein neuer Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel aus Komponenten zusammengesetzt werden, die bereits einmal beim Betrieb verwendet wurden. Die Kosten für einen neuen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel reduzieren sich somit auf die Zerlegung eines alten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels in seine Komponenten und auf einen Zusammenbau dieser bereits einmal eingesetzten Komponenten zu einem neuen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel. Die Kosten für einen neuen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, d. h. einen sozusagen wieder aufgearbeiteten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, sind somit sehr gering im Verhältnis zu einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, der sich aus neuen Komponenten zusammensetzt.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Verfahrens bei dem eine ausgehärtete Chrom(III)-Oxidschicht (4) in einer warmen wässrigen Lösung (6) aufgelöst wird, die wenigstens eine Säure- und ein Oxidationsmittel enthält, beim Zerlegen eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels.
2. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure eine anorganische Säure vorgesehen ist.
3. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Säure Schwefelsäure (H_2SO_4) vorgesehen ist.
4. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 2, da-

durch gekennzeichnet, daß als anorganische Säure Phosphorsäure (H_3PO_4) vorgesehen ist.

5. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure eine organische Säure vorgesehen ist.

5

6. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Säure Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) vorgesehen ist.

7. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Kaliumpermanganat (KMnO_4) vorgesehen ist.

10

8. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung (6) etwa 10 Gew.-% an Säure enthält.

15

9. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung (6) etwa 30 Gew.-% an Oxidationsmittel enthält.

10. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der wässrigen Lösung (6) etwa 60°C beträgt.

20

11. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgehärtete Chrom(III)-Oxidschicht (4) für etwa 8 Stunden der wässrigen Lösung (6) ausgesetzt wird.

25

12. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung wenigstens zeitweise mit Ultraschall beaufschlagt wird.

30

13. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbundleiterplatte (14) mit der ausgehärteten Chrom(III)-Oxidschicht (4) in einen Behälter (8) mit der wässrigen Lösung (6) gegeben wird.

35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

